

**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP4342762  
**Publication date:** 1992-11-30  
**Inventor:** TASAKA YOSHIYUKI; TAMURA YUKIO; HAYASHI SHUNICHI  
**Applicant:** MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08L75/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19910116192 19910521  
**Priority number(s):** JP19910116192 19910521

**Report a data error here**

**Abstract of JP4342762**

**PURPOSE:** To obtain a shape-memory thermoplastic resin composition having improved coloring flexibility and handleability without deteriorating the shape-memory property and mechanical properties of a thermoplastic polyurethane by mixing a thermoplastic polyurethane with other general-purpose resin. **CONSTITUTION:** The objective shape-memory thermoplastic resin composition having a ratio of E-20/E+20 of preferably 10-350 [E+20 is storage modulus at Tg+20 deg.C (Tg is main glass transition temperature); E-20 is storage modulus at Tg-20 deg.C] is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic polyurethane having a glass transition point of 0-80 deg.C and produced by adding a bifunctional chain extender (e.g. ethylene glycol) to a prepolymer obtained by the reaction of a bifunctional isocyanate with a bifunctional polyol in the absence of catalyst and (B) 0.1-20 pts.wt. of a polyethylene and 0.05-10 pts.wt. of an ethylenic copolymer (e.g. ethylene/ethyl acrylate/maleic anhydride copolymer) or (C) 0.1-20 pts.wt. of a polystyrene and 0.05-10 pts.wt. of a styrenic copolymer (e.g. styrene/methacrylic acid copolymer).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342762

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	N G G	7602-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-116192	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月21日	(72) 発明者	田坂 佳之 名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱 重工業株式会社名古屋研究所内
		(72) 発明者	田村 幸夫 名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱 重工業株式会社名古屋研究所内
		(72) 発明者	林 俊一 名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱 重工業株式会社名古屋研究所内
		(74) 代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 形状記憶特性を有する新規な熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明はガラス転移温度が0～80℃の範囲にある熱可塑性ポリウレタン100重量部につき、0.1～20重量部のポリエチレンおよび0.05～10重量部のエチレン系共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物、または、ガラス転移温度が0～80℃の範囲にある熱可塑性ポリウレタン100重量部につき、0.1～20重量部のポリスチレンおよび0.05～10重量部のスチレン系共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物である。このような特定の組成と混合割合により、熱可塑性ポリウレタンの形状記憶特性は変化せず、機械的性質の低下もなく、しかも着色の自由度や取扱性が向上する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移点温度が0～80℃の範囲にある熱可塑性ポリウレタン100重量部につき、0.1～20重量部のポリエチレン及び0.05～10重量部のエチレン系共重合体よりなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 ガラス転移点温度が0～80℃の範囲にある熱可塑性ポリウレタン100重量部につき、0.1～20重量部のポリスチレン及び0.05～10重量部のスチレン系共重合体よりなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 主ガラス転移点温度より20℃高い温度における貯蔵弾性率に対する、主ガラス転移温度より20℃低い温度における貯蔵弾性率の比の値が10～350の範囲にあり、主ガラス転移温度以上かつ成形加工温度未満の温度にて変形を加えた後、そのまま主ガラス転移温度以下の温度に冷却して変形した形状を固定し、次いで主ガラス転移温度以上かつ成形加工温度未満の温度に加熱した場合に元の成形体形状を回復する性質を有してなることを特徴とする請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は形状記憶特性を有する新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、詳しくは熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 室温付近にガラス転移温度を有し、且つガラス転移温度前後における弾性率の変化が大きく、ガラス転移温度以上の温度で自由に變形でき、そのままガラス転移温度以下の温度に冷却することによりその變形を固定でき、更にガラス転移温度以上の温度に再び加熱することにより元の形状に回復する性質を有する形状記憶樹脂は、例えば特開昭61-293214号公報、特開平2-92914号公報等に開示されている。これらの樹脂は従来、単体あるいは顔料、染料等で着色して使用されてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 形状記憶樹脂はそのガラス転移温度前後の弾性率の変化を利用している為、他の汎用樹脂あるいはガラス転移温度の異なる同種の樹脂と混合すると、極端に強度、伸び、疲労強度等の機械的性質が低下したり、ガラス転移温度が変化して、シャープなガラス転移を失い、実用に供し得なくなる問題があった。本発明は、形状記憶樹脂のガラス転移温度を変化させることなく、且つ機械的性質を低下させることなく、他の汎用樹脂と混合した新規な熱可塑性樹脂組成物の開発を目的としたものである。また、本発明の目的は、優れた形状記憶性を有し、着色の自由度が広く、成形装置の汚染等のない熱可塑性樹脂組成物を提供することにもある。

## 【0004】

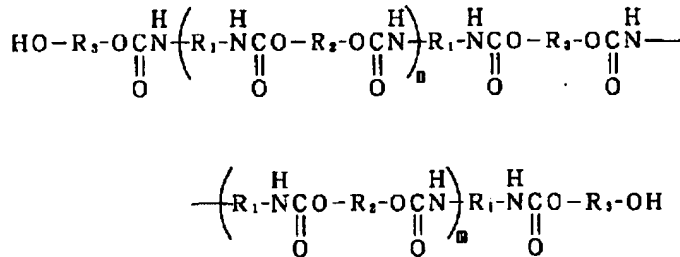
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題が特定の化学構造を有する樹脂を特定割合で混合した熱可塑性樹脂組成物とすることにより達成できること、更に本発明の熱可塑性樹脂組成物は着色の自由度を広げ、成形装置の汚染防止もし得ることを見出した。すなわち、本発明は第1の発明として、ガラス転移点温度が0～80℃の範囲にある熱可塑性ポリウレタン100重量部につき、0.1～20重量部のポリエチレン及び0.05～10重量部のエチレン系共重合体よりなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。また、本発明は第2の発明として、ガラス転移点温度が0～80℃の範囲にある熱可塑性ポリウレタン100重量部につき、0.1～20重量部のポリスチレン及び0.05～10重量部のスチレン系共重合体よりなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0005】 本発明の特に好ましい実施態様としては、主ガラス転移点温度より20℃高い温度における貯蔵弾性率に対する、主ガラス転移温度より20℃低い温度における貯蔵弾性率の比の値が10～350の範囲にあり、主ガラス転移温度以上かつ成形加工温度未満の温度にて変形を加えた後、そのまま主ガラス転移温度以下の温度に冷却して変形した形状を固定し、次いで主ガラス転移温度以上かつ成形加工温度未満の温度に加熱した場合に元の成形体形状を回復する性質を有してなることを特徴とする上記の熱可塑性樹脂組成物を挙げることができる。なお、本発明にいう主ガラス転移温度とは、貯蔵弾性率が10<sup>6</sup> Pa以上の範囲で、貯蔵弾性率の温度による変化が最も大きい温度をいう。

【0006】 まず、本発明の熱可塑性樹脂組成物の主成分とする熱可塑性ポリウレタンについて説明すると、ガラス転移温度が0～80℃の範囲にあり、ガラス転移温度より20℃高い温度における貯蔵弾性率に対する、ガラス転移温度より20℃低い温度における貯蔵弾性率の比の値が10～350の範囲にあるものである。このような特性を有する該熱可塑性ポリウレタンは、2官能性のイソシアネート、2官能性のポリオール及び2官能性の鎖延長剤を配合して、プレポリマー法により、イソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝4.0～1.1：1.0～3.0～0.1モル比の割合で重合反応させたものあって、その末端にはイソシアネート基と水酸基をほぼ等量含有し、3～50重量%の結晶化度を有するものであることが好ましい。

【0007】 上記の2官能性イソシアネートとしては、例えば2,4-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボンジイミド変成の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。上記の2官能性ポリオールとしては、例えばポリプロピレングリコール、1,4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等

が挙げられる。活性水素基を含む2官能性の鎖延長剤としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-ビス(2'-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加\*



〔但し上記一般式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキレン基またはフェニレン基を示し、 $m$  は1~16の整数、 $n$  は0~16の整数を示す〕該熱可塑性ポリウレタンを製造するには、例えばイソシアネート及びポリオールを無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで鎖延長剤を添加する方法により、所望とするガラス転移温度を有するものを容易に得ることができる。

【0009】本発明の第1の熱可塑性樹脂組成物は、該熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し、ポリエチレン0.1~20重量部、エチレン系共重合体0.05~10重量部を混合してなるものである。該熱可塑性樹脂組成物は、主ガラス転移温度より20℃高い温度における貯蔵弾性率に対する、主ガラス転移温度より20℃低い温度における貯蔵弾性率の比の値が10以上であることが好ましい。

【0010】本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられるポリエチレンとしては、分子量数万~数十万、融点100~130℃の範囲のものが好ましく、必要であれば顔料を1~50重量%及びワックス等の添加剤を含有していても差し支えない。該顔料としては、無機顔料、有機顔料のいずれをも使用することができ、必要であればカーボンブラック等の充填剤を使用してもよい。

【0011】本発明の樹脂組成物に用いられるエチレン系共重合体は、分子量数万~数十万、融点100~130℃の範囲のものであり、例えばエチレンと、酢酸ビニル、無水マレイン酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド等から選ばれる1種以上との共重合物が挙げられる。

【0012】本発明の第2の熱可塑性組成物は、該熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し、ポリスチレン0.1~20重量部、スチレン系共重合体0.05~10重量部を混合してなるものである。該熱可塑性組成物は、主ガラス転移温度より20℃高い温度における貯蔵弾性率に対する、主ガラス転移温度より20℃低い温度における貯蔵弾性率の比の値が10以上であることが好ましい。

\*物等が挙げられる。

【0008】これらの原料から合成された熱可塑性ポリウレタンは次の一般式で表すことができる。

【化1】

【0013】本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられるポリスチレンとしては、分子量数万~数十万、融点70~100℃の範囲のものが好ましく、必要であれば顔料を1~50重量%及びワックス等の添加剤を含有していても差し支えない。該顔料、添加剤、カーボンブラック等充填剤使用についてはポリエチレンの場合と同様である。

20 【0014】本発明の樹脂組成物に用いられるスチレン系共重合体は、分子量数万~数十万、融点70~100℃の範囲のものであり、例えばスチレンと、酢酸ビニル、無水マレイン酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド等から選ばれる1種以上との共重合物が挙げられる。

30 【0015】更には、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その主ガラス転移温度より20℃高い温度における貯蔵弾性率に対する、主ガラス転移温度より20℃低い温度における貯蔵弾性率の比の値が10~350の範囲にあることが望ましい。熱可塑性ポリウレタン100重量部に対するポリエチレンとエチレン系共重合体との和の割合、あるいはポリスチレンとスチレン系共重合体との和の割合が30重量部を越えると、前記貯蔵弾性率の比が10未満になり易く、その場合主ガラス転移温度前後での急激な物性変化を利用できなくなる。

40 【0016】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するには、上述の熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレン、エチレン系共重合体、あるいは熱可塑性ポリウレタン、ポリスチレン、スチレン系共重合体を、それぞれ100/0.1~20/0.05~10重量部の割合で例えばペレットの状態に混合すればよい。該混合物を押出成形、射出成形、ブロー成形等の通常の成形法により成形して、各種成形体を直接に得ることができる。また、該混合物をバンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、押出機、ロール等で混練した後、ペレット化して成形原料とすることもできる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、分散を均一にするために、混合または混練する強度、温度、時間等の条件を調節することが望ましい。

## 【0017】

【実施例】次に、本発明の組成物を実施例を挙げて詳述するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の実施例で使用する熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレン、ポリスチレン、エチレン系共重合体、スチレン系共重合体は、次のようにして製造もしくは用意した。

## 【0018】(1) 熱可塑性ポリウレタンの製造例

表1に示すイソシアネート、ポリオールを表記の所定モ\*

\*ル比にて、無触媒で反応させて、各種プレポリマーを合成し、次いでこれらのプレポリマーに表1に示す鎖延長剤を所定モル比で混合して真空中に攪拌して反応させた。その後型に流し込み、温度80℃にて1日間キュアして熱可塑性ポリウレタンを得た。これを粉砕機を用いて最大径5mm以下に粉砕した。

## 【0019】

【表1】

表 1

	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10
イソシアネート										
2,4-トルイレンジイソシアネート	1.5	1.5			1.5					
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート			1.8	1.35		1.5	1.5	2.1	3.5	2.6
ポリオール										
ポリプロピレングリコール		1.0	1.0	1.0						
ポリエチレングリコール								1.0	1.0	
ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物										1.0
ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物	1.0				1.0	1.0	1.0			
鎖延長剤										
1,4-ブタンジオール	0.51					0.51		1.1	2.5	1.6
1,4-ビス(2'-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン					0.51		0.51			
ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物		0.51	0.81	0.38						
ガラス転移温度(℃)	24	25	25	23	26	35	40	35	55	38
結晶化度(重量%)	10	10	20	15	10	10	5	30	40	35

## 【0020】(2) ポリエチレンおよびポリスチレンの例

ポリエチレンおよびポリスチレンは市販の分子量数万～数十万の成形原料(ペレット)をそのまま使用できる。ポリエチレンあるいはポリスチレンは予め顔料で着色してあるものを用いることができる。また、その他安定※

※剤、酸化防止剤、滑剤、充填剤等の添加剤が含まれていてもよい。本実施例で使用するポリエチレン、ポリスチレンの例を表2に示す。

## 【0021】

【表2】

表 2

番号	樹脂	顔料
E1	ポリエチレン 分子量20万	ポリアゾ系 8重量%
E2	ポリエチレン 分子量20万	ポリアゾ系 4重量%
S1	ポリスチレン 分子量30万	ポリアゾ系 8重量%
S2	ポリスチレン 分子量30万	ポリアゾ系 4重量%

## 【0022】(3) エチレン系共重合体およびスチレン系共重合体の例

エチレン系共重合体はエチレンと酢酸ビニル、無水マレイン酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリ

ル酸エチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド等の共重合体を使用できる。スチレン系共重合体はスチレンと酢酸ビニル、無水マレイン酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリ

ル酸エチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド等の共重合体を使用できる。

\*系共重合体の例を表3に示す。

【0023】

本実施例で使用するエチレン系共重合体およびスチレン\*

【表3】

表 3

	組成 (mol%)
P 1	エチレン50/アクリル酸エチル40/メタクリル酸10
P 2	エチレン45/アクリル酸エチル50/無水マレイン酸 5
P 3	スチレン30/メタクリル酸 60/無水マレイン酸10
P 4	スチレン70/アクリル酸エチル20/メタクリル酸10

【0024】実施例1~10

※び、ガラス転移温度より20℃高い温度での貯蔵弾性率

表1、表2および表3に示した熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレン、ポリスチレン、エチレン共重合体およびスチレン共重合体を表4に示す割合（重量比）でベレットの状態

(E' g) に対するガラス転移温度より20℃低い温度での貯蔵弾性率 (E' p) の比の値を、表4に併記した。

【0025】

してJIS1号ダンベル形試験片を成形した。成形品の

【表4】

ガラス転移温度、0℃における引張強度および破断伸※

表 4

実施例	組 成 (重量比)					ガラス 転移温度 (℃)	引張強度 [kgf/mm <sup>2</sup> ]	破断伸び (%)	Ep/Eg (-)
	熱可塑性ポリ ウレタン (表1)	ポリエチレン又は ポリスチレン (表2)	エチレン系又はスチレン 系共重合物 (表3)						
1	U1 94.0	E1 5.0	P1 1.0			24	3.9	46	117
2	U2 97.0	E1 2.5	P2 0.5			26	3.4	45	159
3	U3 98.9	E1 1.0	P2 0.1			26	3.9	47	35
4	U4 99.4	E2 0.5	P1 0.1			28	4.1	47	94
5	U5 99.8	E2 0.1	P2 0.1			26	3.8	48	174
6	U6 94.0	S1 5.0	P3 1.0			35	3.9	46	167
7	U7 97.0	S1 2.5	P4 0.5			41	4.4	47	155
8	U8 98.9	S1 1.0	P4 0.1			34	3.9	38	320
9	U9 99.4	S2 0.5	P3 0.1			56	4.2	47	270
10	U10 99.8	S2 0.1	P4 0.1			39	3.0	50	232

【0026】実施例11

表1、表2および表3に示した熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレン、エチレン系共重合体をそれぞれU5/E2/P2=99.8/0.1/0.1の重量比でベレットの状態

で混合し、40φ単軸押出機を用いて、シリンダー温度200℃、ダイ温度100℃の条件で押し出し、ホットカットを行って、ベレット状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を、シリン

【0027】実施例12